

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-283822

⑬ Int. Cl.

C 01 G 49/02

識別記号

庁内整理番号

A-7202-4G

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 β -含水酸化第二鉄微粒子粉末の製造法 *Superfine powder of hydrous beta-ferrie oxide manufacturing*
⑯ 特 願 昭61-127095
⑰ 出 願 昭61(1986)5月31日

⑱ 発 明 者 原 田 俊 治 広島市安佐北区高陽町下深川15
⑲ 発 明 者 奥 田 嘉 郎 広島市安佐南区長束3丁目27番10号
⑳ 出 願 人 戸 田 工 業 株 式 会 社 広島市西区横川新町7番1号

*Harada, Toshio et al**(JP-62283822A)*

明 細 書

1. 発明の名称

 β -含水酸化第二鉄微粒子粉末の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) アルカリオルソフェライトを含むpH2以下のハロゲン化物水溶液を70℃以上の温度で加熱して上記アルカリオルソフェライトを加水分解することにより β -含水酸化第二鉄微粒子を生成させることを特徴とする β -含水酸化第二鉄微粒子粉末の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、 β -含水酸化第二鉄微粒子粉末の製造法に関するものであり、詳しくは、高温反応であって且つ、短時間裡の反応が可能であることに起因して生産性を高めることができる反応により、粒度が微細な β -含水酸化第二鉄微粒子粉末を工業的、経済的に有利に提供することを目的とする。

本発明に係る β -含水酸化第二鉄微粒子粉末の

主な用途は、塗料用顔料粉末、ゴム・プラスチック用着色剤、磁性粒子粉末用出発原料、フェライト用原料粉末及び触媒等である。

(従来技術)

β -含水酸化第二鉄粒子粉末は、赤褐色を呈している為、顔料とビヒクルとを混合して塗料を製造する際の塗料用顔料粉末として使用されており、殊に、500Å程度以下の微粒子は紫外線吸収効果並びに透明性を発現する等の特徴がある為、紫外線吸収フィルム用透明性顔料粉末として使用されており、更に、ゴム・プラスチックに混練・分散して着色剤としても使用されている。

次に、 β -含水酸化第二鉄粒子粉末は、磁気記録用磁性粒子粉末を製造する際の出発原料としても使用されている。即ち、針状晶マグヘマイト粒子粉末、針状晶マグネタイト粒子粉末等の磁性粒子粉末は β -含水酸化第二鉄粒子粉末を加熱脱水した後、還元するか、更に酸化することにより製造されている。

また、 β -含水酸化第二鉄粒子粉末は、フェラ

イト用原料粉末としても、使用されている。

即ち、フェライトは、 β -含水酸化第二鉄粒子粉末等の主原料とBa、Sr、Ca若しくはPb化合物等、又は、Zn、Mn、Ni、Mg、若しくはCu化合物等の副原料とを混合し、加熱焼成、粉碎することにより製造されている。

更に、 β -含水酸化第二鉄粒子粉末は、触媒としても使用されている。

上記した通り、 β -含水酸化第二鉄粒子粉末は、様々の分野で使用されているが、いずれの分野においても共通して要求される粒子粉末の特性は、粒度の微細な β -含水酸化第二鉄である。

即ち、塗料の製造においては塗料化に際して、ゴム・プラスチックの製造においては混練に際して、 β -含水酸化第二鉄粒子粉末を均一、且つ、容易に分散させることが必要であり、その為には、できるだけ微細な β -含水酸化第二鉄粒子粉末が要求される。

次に、磁気記録用磁性粒子粉末としては、磁気記録媒体の低ノイズ化の為には、出来るだけ微粒

粒度が微細な β -含水酸化第二鉄粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、先ず、反応鉄濃度と生成する β -含水酸化第二鉄粒子の粒度との関係について言えば、次の通りである。上記した通りの公知方法による場合には、塩化鉄の溶液濃度が薄くなる程、生成する β -含水酸化第二鉄粒子の粒度が微細化する傾向にあり、例えば、特公昭54-24918号公報の「第2図」に示されている通り、塩化鉄の溶液濃度がそれぞれ0.5モル/ℓ、0.3モル/ℓ及び0.1モル/ℓの場合、0.6 μ m程度、0.4 μ m程度及び0.3 μ m程度の β -含水酸化第二鉄粒子が得られており、塩化鉄の溶液濃度が殊に、0.5モル/ℓ程度以上の高濃度反応によっては、微細な、殊に、約0.1 μ m程度以下の β -含水酸化第二鉄粒子粉末を得ることは困難であった。

従来、塩化鉄の溶液濃度が高い領域で微細な β -含水酸化第二鉄粒子を得る方法として前出特公昭54-24918号公報に記載の方法がある。

即ち、特公昭54-24918号公報に記載の方法は、

子であることが必要であり、出発原料である β -含水酸化第二鉄も当然、微粒子であることが要求される。

また、フェライトの製造にあたっては、主原料である β -含水酸化第二鉄微粒子粉末の粒度が微細化すればする程、原料の均一混合が可能となり、その結果、フェライト化反応の進行が容易となる。

この事実は、例えば、粉体工学第7巻第8号・(1970年)第46頁の「フェライト化反応は粒度が小さい程反応性は増大する。」なる記載から明らかである。

更に、 β -含水酸化第二鉄粒子粉末を触媒として使用するに際しては、粒子が微細化すればする程、触媒活性が向上する。

従来、 β -含水酸化第二鉄粒子粉末の製造法としては、大別して二通りの方法が知られている。

その一つは、塩化第二鉄水溶液を加水分解する方法であり、他の一つは、塩化第一鉄水溶液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うものである。(発明が解決しようとする問題点)

ホウ酸もしくはその塩を含む水溶液中で塩化第二鉄を加熱下に加水分解するものである。しかしながら、この方法による場合には、ホウ酸もしくはその塩の添加量が増加する程、生成する β -含水酸化第二鉄粒子の粒度が小さくなる傾向にあり、塩化鉄の溶液濃度が0.5モル/ℓ程度の高濃度反応で0.1 μ m程度以下の微細な β -含水酸化第二鉄粒子を得ようとすれば、ホウ酸もしくはその塩を0.15モル/ℓ以上と多量に添加しなければならず、従って、生成する β -含水酸化第二鉄粒子中には不純物としてのホウ酸もしくはその塩が多量に含有され、前述した各種分野における原料粉末としては品質特性上好ましくない。

次に、 β -含水酸化第二鉄粒子の反応時間について言えば、上記した公知方法による場合には、通常数時間以上が必要である。

そこで、不純物の原因となる添加剤を添加することなく高濃度反応であって、且つ、短時間裡の反応により工業的、経済的に有利に微細な β -含水酸化第二鉄粒子を得る為の技術手段の確立が強

く要望されている。

(問題を解決する為の手段)

本発明者は、不純物の原因となる添加剤を添加することなく高濃度反応であって、且つ、短時間裡の反応により、工業的、経済的に有利に微細な β -含水酸化第二鉄粒子を得るべく種々検討を重ねた結果、本発明に到達したのである。

即ち、本発明は、アルカリオルソフェライトを含むpH2以下のハロゲン化物水溶液を70℃以上の温度で加熱して上記アルカリオルソフェライトを加水分解することにより β -含水酸化第二鉄微粒子を生成させることよりなる β -含水酸化第二鉄粒子粉末の製造法である。

(作用)

先ず、本発明において最も重要な点は、鉄原料としてアルカリオルソフェライトを用いた場合には、微細な、殊に、約0.1 μ m以下の β -含水酸化第二鉄粒子を、所望する場合には約0.01 μ m程度の超微細な β -含水酸化第二鉄粒子までもを得ることができる点である。

アルカリオルソフェライトは、いずれの方法により得られたものでもよく、例えば、酸化第二鉄と炭酸アルカリとの混合物を700℃以上の温度で加熱焼成することにより得ることができる。

本発明におけるハロゲン化物水溶液としては、HCl、NaCl、KCl、KBr、NaBr、KI及びNaI等の水溶液を使用することができる。

ハロゲン化物の量は、アルカリオルソフェライト中の鉄に対し等モル以上である。

等モル以下である場合には、 β -含水酸化第二鉄粒子中にヘマタイト粒子が混在してくる。

本発明におけるアルカリオルソフェライトを含むハロゲン化物水溶液のpHは、2以下となるように調整される。

pHが2以上である場合には、 β -含水酸化第二鉄粒子中にヘマタイト粒子が混在してくる。

pHの調整は、塩酸、硫酸、酢酸等を用いて行うことができる。

本発明における反応温度は、70℃以上である。

70℃以下である場合には、加水分解反応が生じ

本発明において、微細な β -含水酸化第二鉄粒子が得られる理由について、本発明者は β -含水酸化第二鉄粒子が短時間裡に生成することから、 β -含水酸化第二鉄粒子の生成反応速度が非常に早いことによるものと考えている。

本発明においては、鉄原料であるアルカリオルソフェライトが固体であることに起因して高濃度反応、殊に、鉄濃度が1.0モル/l以上の反応が可能であって、且つ、数時間以下の短時間裡の反応が可能であることに起因して生産性を高めることができる反応により、 β -含水酸化第二鉄粒子を工業的、経済的に有利に得ることができ、また、不純物の原因となる添加剤を添加しない為、品質特性上好ましい β -含水酸化第二鉄粒子を得ることができる。

次に、本発明方法実施にあたっての諸条件について述べる。

本発明において使用されるアルカリオルソフェライトとしては、Na、K、Li等のオルソフェライトがある。

せず、 β -含水酸化第二鉄粒子を生成させることができない。70℃以上であれば β -含水酸化第二鉄粒子を生成させることができるが、100℃以上である場合には、オートクレーブ等の特殊な装置が必要であり、工業性、経済性を考慮すれば100℃以下で十分である。

(実施例)

次に、実施例により、本発明を説明する。

尚、以下の実施例における粒子の長軸、軸比(長軸:短軸)は、いずれも電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で示した。

実施例1

酸化第二鉄粒子2000gと Na_2CO_3 2000gとの混合物を800℃で1時間加熱焼成した後、水洗することによりうぐいす色を呈した焼成物を得た。このうぐいす色を呈した焼成物は、X線回折の結果、ナトリウムオルソフェライト(NaFeO_2)であった。

上記ナトリウムオルソフェライト222gを含む水懸濁液中に5N-HCl水溶液400mlを添加混合し

た後、水を加えて全容を1ℓ（鉄濃度は2.0モル／ℓに該当する。）とし（この時のpHは0.7であった。）、80℃の温度で10分間攪拌することにより赤褐色沈澱を生成させた。この時のpHは2.8であった。

この赤褐色沈澱は、図1に示すX線回折に示される通り、 β -FeOOHであり、図2に示す電子顕微鏡写真（ $\times 50,000$ ）から明らかな通り、長軸0.03 μm 、軸比（長軸：短軸）5：1の針状粒子であった。

実施例2

実施例1で得られたナトリウムオルソフェライトを用い、該ナトリウムオルソフェライト222gを含む水懸濁液中にNaCl 120g及び5N-H₂SO₄水溶液400mℓを添加混合した後、水を加えて全容を1ℓ（鉄濃度は2.0モル／ℓに該当する。）とし（この時のpHは0.7であった。）、80℃の温度で10分間攪拌することにより赤褐色沈澱を生成させた。この時のpHは2.6であった。

この赤褐色沈澱は、X線回折の結果、 β -FeOOH

と同様にして赤褐色沈澱を生成させた。

この赤褐色沈澱は、図4に示すX線回折に示す通り、 β -FeOOH粒子中にヘマタイト粒子が混在するものであった。

図4中、ピークAは β -FeOOHのピークを示し、ピークBはヘマタイトのピークを示す。

比較例2

反応温度を65℃とした以外は、実施例1と同様にして30分間攪拌したが、うぐいす色のナトリウムオルソフェライトが水溶液中に懸濁したままであり何らの変化もなかった。

〔効果〕

本発明における β -含水酸化第二鉄粒子粉末の製造法によれば、前出実施例に示した通り、鉄原料としてアルカリオルソフェライトを用いることに起因して反応速度が早いことにより、微細な、殊に、0.1 μm 以下の β -含水酸化第二鉄粒子を得ることができるので、塗料用顔料粉末、ゴム・プラスチック用着色剤、磁性粒子粉末用出発原料、フェライト用原料粉末及び触媒として好適である。

であり、図3に示す電子顕微鏡写真（ $\times 50,000$ ）から明らかな通り、長軸0.02 μm 、軸比（長軸：短軸）5：1の針状粒子であった。

実施例3

実施例1で得られたナトリウムオルソフェライトを用い、該ナトリウムオルソフェライト444gを含む水懸濁液中に10N-HCl水溶液600mℓを添加混合した後、水を加えて全容を1ℓ（鉄濃度は4.0モル／ℓに該当する。）とし（この時のpHは0.5であった。）、90℃の温度で10分間攪拌することにより赤褐色沈澱を生成させた。この時のpHは5.1であった。

この赤褐色沈澱は、X線回折の結果、 β -FeOOHであり、電子顕微鏡観察の結果、長軸0.07 μm 、軸比（長軸：短軸）6：1の針状粒子であった。

比較例1

ナトリウムオルソフェライトを含む水懸濁液中に5N-CH₃COOH水溶液300mℓ及びNaCl 180gを添加混合した後、水を加えて全容を1ℓとした後、H₂SO₄を添加してpH 2.5とした以外は、実施例1

また、本発明においては、高濃度反応であって、且つ、短時間裡の反応が可能であることに起因して生産性を高めることができる反応により、工業的、経済的に有利に β -含水酸化第二鉄粒子を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

図1は実施例1で得られた β -含水酸化第二鉄粒子のX線回折図である。図1中、ピークAは β -含水酸化第二鉄を示す。

図2及び図3は、いずれも β -含水酸化第二鉄粒子の粒子構造を示す電子顕微鏡写真（ $\times 50,000$ ）であり、それぞれ、実施例1及び実施例2で得られた β -含水酸化第二鉄粒子粉末である。

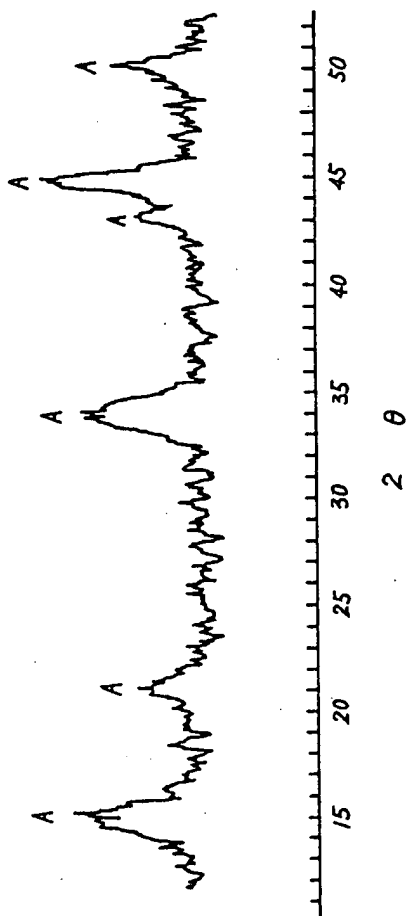
図4は、比較例1で得られた粒子粉末のX線回折図である。

図4中、ピークAは β -含水酸化第二鉄、ピークBはヘマタイトを示す。

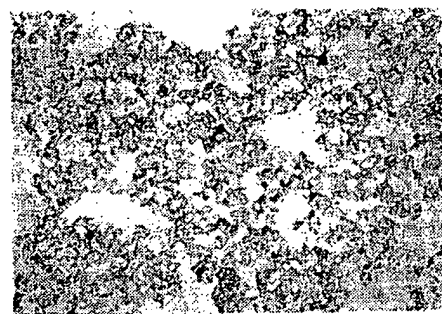
特許出願人

戸田工業株式会社

2

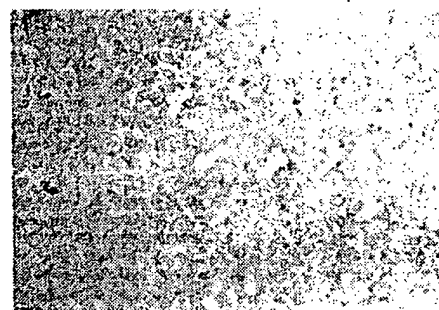


2



(X50000)

3



(X50000)

4

